

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

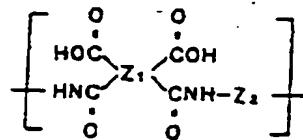
**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
**Image Problem Mailbox.**

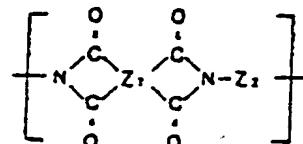
# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62295028  
 PUBLICATION DATE : 22-12-87



APPLICATION DATE : 16-06-86  
 APPLICATION NUMBER : 61138314

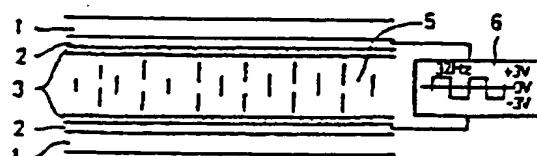


APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : OANA YASUHISA;

INT.CL. : G02F 1/133 G09F 9/35

TITLE : LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT



**ABSTRACT :** PURPOSE: To decrease man-hours and to provide a titled element having oriented films which are decreased in volumetric resistivity without generating the discoloration and decoloration of color filters by providing the oriented films formed by mixing the polyimide precursor or polyimide consisting of a repeating unit of a specific type and metal powder, etc. to said element.

**CONSTITUTION:** This element has the oriented films 3 formed by mixing the polyimide precursor consisting of the repeating unit expressed by the formula I and the polyimide consisting of the repeating unit expressed by the formula II and the metal powder and/or conductive org. compd. In the formulas, Z<sub>1</sub> denotes a tetravalent org. group having at least two carbon atoms and Z<sub>2</sub> denotes a bivalent org. group. The polyimide precursor constituting the oriented films 3 is obtd. by bringing a tetracarboxylic dianhydride and diamino compd. into a polymn. reaction. The accumulation of the electric charge occurring in the asymmetry of the waveform of a liquid crystal driving voltage or the nonuniformity in the film thickness distribution of the oriented films is prevented with the element coated with the low-resistance oriented films 3; therefore, the generation of abnormal display by an aging test is prevented.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

## (2) 公開特許公報 (A)

昭62-295028

(5) Int. Cl. 1

G 02 F 1/133  
G 09 F 9/35

識別記号

3 1 8  
3 0 8

庁内整理番号

7370-2H  
6866-5C

(4) 公開 昭和62年(1987)12月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

(1) 発明の名称 液晶表示素子

(2) 特願 昭61-138314

(3) 出願 昭61(1986)6月16日

(4) 発明者 大場 正幸 川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

(5) 発明者 小穴 保久 川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

(6) 出願人 株式会社東芝 川崎市幸区堀川町72番地

(7) 代理人 弁理士 則近 憲佑 外1名

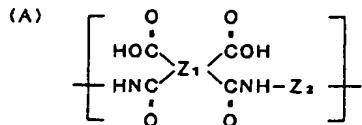
## 明細書

## 1. 発明の名称

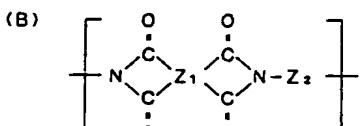
液晶表示素子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 液晶表示素子において、下記(A)式で表わされる繰返し構造単位からなるポリイミド前駆体



(Z<sub>1</sub> は少なくとも2個の炭素原子を有する4価の有機基およびZ<sub>2</sub> は2価の有機基を表わす)あるいは下記(B)式で表わされる繰返し構造単位からなるポリイミド



(Z<sub>1</sub> は少なくとも2個の炭素原子を有する4価の有機基およびZ<sub>2</sub> は2価の有機基を表わす)と、金属粉末及び/又は導電性有機化合物を混合した配向膜を具備したことを特徴とする液晶表示素子

(2) 前記金属粉末の平均粒径が0.5μm以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の液晶表示素子

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は液晶表示素子に関し、更に詳しくは配向膜を改良した液晶表示素子に関する。

(従来の技術)

従来、液晶表示素子の配向膜(液晶分子を基板に対し水平方向に配向せしめる膜)としては有機シラン化合物、二塩基性カルボン酸クロム錯体、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、芳香族ポリアミド、ポリイミドなどが用いられる。中でも作業性、耐熱性に優れたポリイミド前駆体

あるいはポリイミドは広く使用され、その溶液を基板上に塗布し溶剤を除去した後膜表面を布等で一定方向に擦るラビング処理を施して形成される。なおポリイミド前駆体は必要に応じて200~400°Cの温度下に熱処理してポリイミド膜を形成した後ラビング処理が施される。

特開昭54-101338号公報には配向特性を改良するため芳香族ポリマーに金属酸化物が混合された配向膜を備えた液晶表示素子が開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

ポリイミド前駆体あるいはポリイミドの配向膜を使った液晶表示素子においては、液晶駆動波形の非対称性あるいは外部の静電気の影響によってコントラスト、視野角などの表示異常が発生する。

この異常現象の原因は高い体積抵抗率( $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)を持つ配向膜にあり、配向膜の帶電量に二次元分布があるため液晶印加電圧が局所的に変わり、その結果、局所的な表示異常現象が発生する。

ポリイミド前駆体あるいはポリイミドに金属酸

化物が混合された配向膜を備えた液晶表示素子では、前述の表示異常が多少改善されるが、金属酸化物を有機金属化合物の熱処理によって得るため工程数が多くなるという欠点があった。

特にカラー液晶表示素子ではカラー表示するため対向基板側に赤(R)、青(B)および緑(G)のカラーフィルターを設けてあり、高温下での熱処理によりR、BおよびGの変色あるいは減色が発生し実用的なカラー液晶表示素子が得られない欠点があった。

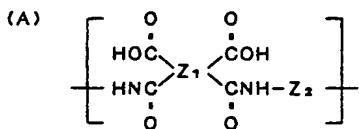
本発明は以上のような問題点に鑑みなされたものであり、工程数が少なく、またカラーフィルターの変色あるいは減色が発生せず、さらにポリイミド前駆体あるいはポリイミドの優れた配向特性およびその他の特性を損うことなく、体積抵抗率を低下させた配向膜を具備した液晶表示素子を提供することを目的とする。

(発明の構成)

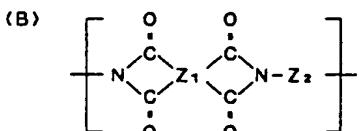
(問題点を解決するための手段)

本発明は液晶表示素子において、下記(A)式で

表わされる繰返し構造単位からなるポリイミド前駆体



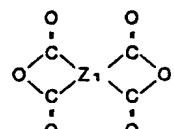
( $Z_1$ は少なくとも2個の炭素原子を有する4価の有機基および $Z_2$ は2価の有機基を表わす)あるいは下記(B)式で表わされる繰返し構造単位からなるポリイミド



( $Z_1$ は少なくとも2個の炭素原子を有する4価の有機基および $Z_2$ は2価の有機基を表わす)と、金属粉末及び/又は導電性有機化合物を混合した配向膜を具備したことを特徴とする液晶表示素子である。

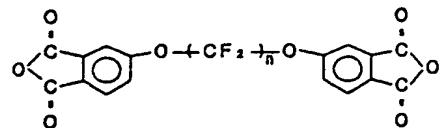
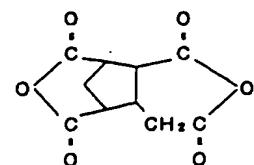
本発明の液晶表示素子は一般に知られている液晶表示素子であってその配向膜が前記の重合体組成物から構成されればそれらすべての液晶表示素子を含むものである。すなわち、例えば基板、透明導電膜、スイッチ要素、接着剤および液晶などより構成される形態は格別、限定されず、またそれらの材料の種類等にも限定されるものではない。

本発明に用いられる配向膜を構成するポリイミド前駆体は後述するテトラカルボン酸二無水物とジアミノ化合物とを重合反応させて得られる。このテトラカルボン酸二無水物は次式

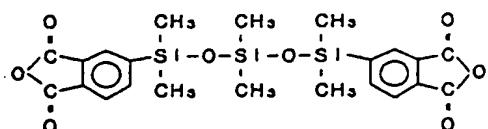
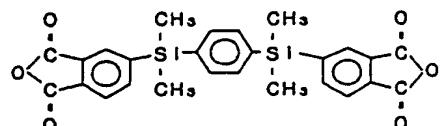


(式中、 $Z_1$ は少なくとも2個の炭素原子を有する4価の有機基を表わす)で示される化合物である。この化合物の具体例としてはピロメリット

酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3', 4' -ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3', 4' -ジカルボキシフェニル)ヘキサフロロプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-スルホンニ無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテルニ無水物、2, 3, 6, 7-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、ベリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、シクロベンタンテトラカルボン酸二無水物、アタンテトラカルボン酸二無水物、シクロオクタ-1, 5-ジェンテトラカルボン酸二無水物、式



(nは1~10の整数である)



で示されるテトラカルボン酸二無水物、m-およびp-フェニレンビス(コハク酸無水物)、m-

およびp-フェニレンビス(グルタル酸無水物)などが挙げられ、これらの化合物は1種もしくは2種以上の混合系で使用される。

ジアミノ化合物は次式

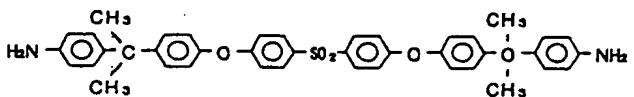
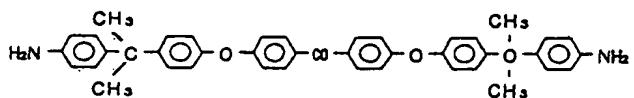
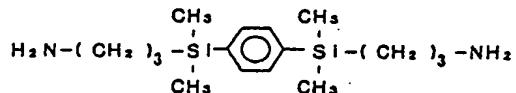
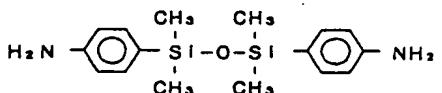
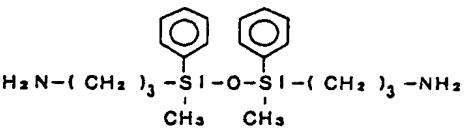
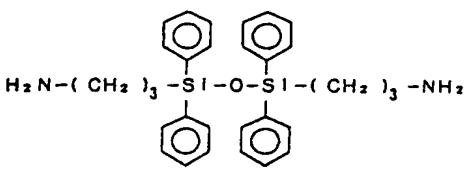
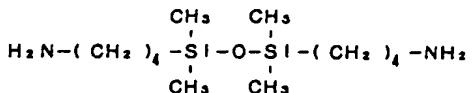
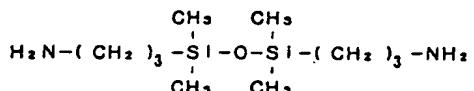


(式中Z<sub>2</sub>は前記と同義である)

で示される化合物である。この化合物の具体例としては、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、ヘアタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、2, 11-ジアミノドテカン、1, 2-ビス(3'-アミノプロポキシ)エタン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ビペラジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、3, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルエー

テル、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4'-アミノフェニル)プロパン、4, 4' -ジアミノジフェニルケトン、3, 3' -ジアミノジフェニルケトン、3, 4' -ジアミノジフェニルケトン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)エーテル、ビス(4-アミノシクロヘキシル)スルホン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)ケトン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(3'-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-アミノフェノキシフェニル)プロパン、4, 4' -ビス(3-アミ

ノフェノキシ)ジフェニル、4, 4' - ピス(4-アミノフェノキシ)ジフェニル、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ケトン、ビス(4-(3-アミツフェノキシ)フェニル)ケトン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン⑩、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4' -ジアミノ-ρ-ターフェニル、4, 4' -ベンジジン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)エーテル、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エーテル、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)メタン、



が挙げられ、これらの化合物は1種もしくは2種以上の混合系で使用される。またこれらの化合物において炭素原子に結合した水素原子が塩素原子、臭素原子、フッ素原子、メチル基、メトキシ基で置換された化合物も使用することができる。

通常ポリイミド前駆体は有機溶剤を用いる溶液法による重合反応で得られる。このとき用いる有機溶剤の具体例としてはN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メ

チル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、アーブチロラクトン、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、ヘキサメチルリン酸トリアミド、スルホランなどの極性溶剤を使用し、その使用量はポリイミド前駆体濃度が5~45重量%好ましくは10~30重量%の範囲である。このポリイミド前駆体の製造には公知の方法を適用すればよい。すなわち有機溶剤中にテトラカルボン酸二無水物を懸濁あるいは溶解せしめ、次にシアミノ化合物あるいはその溶液を添加して、-20~90℃の温度範囲、好ましくは-10~60℃の温度範囲で反応させる。この反応においてテトラカルボン酸二無水物の使用量はシアミノ化合物に対し等モルであることが好ましいが10モル%以下の範囲で過剰あるいは不足する量で使用することも可能である。

本発明においてポリイミド前駆体には、例えば東レ㈱製商品名“セミコファイン”、日本合成ゴム㈱製配向膜“JPAあるいはJPB”などを用いることも含まれる。

本発明に使用する金属粉末及び/又は導電性有

機化合物はポリイミド前駆体あるいはポリイミド配向膜の体積抵抗率を下げる目的とするものであり、かかる効果を発揮する化合物であれば特に限定されるものではない。金属粉末の具体例としてはZn, Al, Sb, In, Au, Ag, Sn, Fe, Ti, Cu, Cr, Co, Cd, Pb, Pt, Pd, Mg, Mn, Mo, N, Ti, Zr, Taなどの粉末およびこれら金属あるいは金属化合物の超微粒子を含有する物質、例えば染料Spirit Black # 920(住友化学社製商品名)等が挙げられる。導電性有機化合物としては例えばNMP-TCNQ(N-メチルフェナジニウム-テトラシアノキノジメタン)錯体、およびTTF-TCNQ(テトラチアフルバレン-テトラシアノキノジメタン)錯体などに代表される有機電導体を挙げることができる。さらにこれら有機電導体のその他の具体例については日本化学会編「化学総説No.42伝導性低次元物質の化学」学会出版センター(1983)に開示されている。またこれら金属粉末あるいは導電性有機化合物をポリイミド前

駆体あるいはポリイミド溶液に配合したとき不溶性である場合、沈殿が出る。これを防止し溶液に均一に分散させるために金属粉末あるいは導電性有機化合物の粒径は0.5μm以下、好ましくは0.3μm以下である。これら金属粉末あるいは導電性有機化合物は1種あるいは2種以上混合して使用することができる。

本発明に用いる金属粉末あるいは導電性有機化合物の配合量はポリイミド前駆体あるいはポリイミド固形分100重量部に対し0.05~60重量部の範囲、好ましくは0.1~40重量部の範囲である。金属粉末あるいは導電性有機化合物が0.05重量部以下では得られるポリイミド前駆体あるいはポリイミド配向膜の体積抵抗率は $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ より大きな値を示し、一方60重量部を超えて使用すれば得られる配向膜は脆く実用に適さない。

本発明において金属粉末あるいは導電性有機化合物をポリイミド前駆体あるいはポリイミドに配合する方法には特に制限がなく、ポリイミド前駆体あるいはポリイミド溶液に金属粉末あるいは導

電性有機化合物を添加して均一に分散あるいは溶解せしめる方法、ポリイミド前駆体溶液あるいはポリイミド溶液に金属粉末あるいは導電性有機化合物の均一分散液あるいは溶液を混合する方法、さらには両者の濃厚液をロールで混練した後、所定の濃度に希釈する方法等が採用される。

本発明のポリイミド配向膜はポリイミド前駆体配向膜を基板に塗布後200~350°Cの温度下に熱処理して得られる。これ以外に前記出発原料を適当に選択することにより有機溶剤に可溶なポリイミドを製造することが可能である。かかるポリイミドを用いる場合、ポリイミド前駆体の場合と同様、ポリイミド溶液に金属粉末あるいは導電性有機化合物を配合することができる。このような可溶性ポリイミド溶液の製造法は特に限定されない。通常はポリイミド前駆体溶液を無水酢酸およびトリエチルアミンを添加して所定の温度および時間処理することによりポリイミドを製造し、そのままポリイミド溶液として用いることができる。またこのようにして得たポリイミド溶液をメタノ

ルなどの貧溶剤から一度分離、精製し、再度有機溶剤に溶解せしめ所定の濃度のポリイミド溶液とすることができる。さらに可溶性ポリイミドとしては市販のポリイミド溶液、例えば日本合成ゴム社商品名配向膜用ポリイミド溶液JIA, JIBシリーズを用いることも可能である。

本発明に係る配向膜の厚さは通常50Å~2.μmである。この厚さは前記の範囲を外れる場合には加工性、配向性能、光の透過性が劣る傾向にあり望ましくない。好ましくは100Å~0.2μmである。また配向膜を得る方法は特に限定されず、配向膜を基板上に設ける方法としては金属あるいは導電性有機化合物を配合したポリイミド前駆体あるいはポリイミド溶液をバ-塗布法、スピナ-塗布法、スプレー塗布法、浸漬法、刷毛塗り法、スクリーン印刷法等により基板に塗布した後、乾燥させて、あるいは必要に応じて更にその後所定の硬化条件下に硬化して配向膜が形成される。

本発明の液晶表示素子に封入する液晶としてはビフェニル型液晶、シップ塩型液晶、エスチル型

液晶、シクロヘキサン型液晶、アゾキシ型液晶、ジオキサン型液晶、ビリミジン型液晶、ビフェニルシクロヘキサン型液晶、さらには強誘電性液晶等を挙げることができ、これらの液晶は2種以上組合せて用いる。

本発明の液晶表示素子の製造方法について説明する。前記したポリイミド前駆体あるいはポリイミドを前記した有機溶剤に溶解する。この溶液の濃度は、通常0.5～30重量%となるよう調製される。この範囲を外れる場合には、基板への塗膜性が悪くなり平滑な好ましい膜厚の配向膜が得られず望ましくない。好ましくは1～20重量%である。次にこの溶液に所定量の金属粉末あるいは導電性有機化合物を添加し、均一溶液あるいは均一な分散液を調整する。この溶液あるいは分散液を酸化インジウム等の透明導電性膜、薄膜トランジスターなどを有する基板に塗布し80～200°Cの温度下で加熱乾燥した後ラビング処理して配向膜を作成する。なおポリイミド前駆体を用いた場合、必要に応じて250～400°Cの温度で硬化した後ラビ

は電荷の不均一分布を減少させる作用があることが分った。

このような効果は、配向膜の電気抵抗が下がることによって、液晶-配向膜界面に電荷が蓄まろうとしても、あるいは分布が不均一になろうとしても、電気抵抗の小さい配向膜（以降低抵抗配向膜と呼ぶ）を通して表示電極ITOに電荷が逃げてしまうことに起因する。

#### （実施例）

次に本発明の液晶表示素子の製法を図面を参照して説明する。

#### 実施例1

第1図は本発明の低抵抗配向膜を用いた液晶表示素子の断面図であり、第2図は従来の配向膜の場合である。

第2図において、透明ガラス基板(1)上に透明導電膜(2)を堆積し、続いて日本合成ゴム製配向膜“JIB”（ポリイミド）(4)を700Åの厚さで塗布する。150°Cの熱処理を施し、セルギャップ8μmの液晶セルを組立てる。この時の配向膜の体積

処理して配向膜を作成する。また配向膜と基板との接合性を改善するために、アミノシラン、エポキシシラン、ビニルシランなどのシランカップリング剤：チタネートカップリング剤を前記した溶液に適宜配合してもよい。

つぎに、このようにして形成した配向膜を有する2枚の基板を対向させて平行に配置し、その間に液晶を封入して本発明の液晶表示素子を得る。なお、本発明の液晶表示素子は常法によりカラー表示とすることも可能である。

#### （作用）

本発明に用いた金属粉末あるいは導電性有機化合物を混合した配向膜の体積抵抗率は $10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ から $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲まで混合量に応じて自由に変えることが出来る。また上記体積抵抗率の範囲内では、液晶の配向特性およびその他の特性を損うこととはなかった。

本発明の液晶表示素子は駆動電圧の非対称性あるいは外部の静電気の影響による異常表示に強く、配向膜の体積抵抗率の低下が帶電量の減少あるいは

抵抗率はおよそ $2\times 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。セルに注入する液晶はE.Merck社製ZLI-1957-5のTN-FEM形液晶である。駆動回路は32Hzの方形波を発生、一方の電極に対して、他方は±3Vの電圧が印加される。

このような状態で液晶を表示駆動すると、時間経過するにつれて、配向膜-液晶界面にプラス（+）あるいはマイナス（-）の電荷が不均一に分布し始める。この原因は、方形波が完全な非対称でないこと、配向膜の厚さが均一でないこと、更に外部より静電気が印加されることなどである。しかしながら液晶セル全体でみれば電荷の総和は零である。このように電荷が局在した液晶表示素子は、局所的な電界の非対称が生じ、液晶分子が完全に立上らないあるいはイオン蓄積による液晶劣化などを引起し、不均一な表示が現れる。

これに対して第1図は配向膜を低抵抗化したものであり、“JIB”配向膜に導電性化合物Spirit Black# 920（商品名、住友化学社製）を混合した配向膜を使用した。具体的には0.88グ

ラムのポリイミドを含むロープチロラクトン22グラムに#920を0.4グラム溶かした配向膜であり、室温における体積抵抗率はおよそ $2 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である。配向膜は700Åの厚さで塗布し、150°C、30分間熱処理した。他の条件、材料は第2図と同じである。

同じ様に32Hzで13Vの方形波で1万時間以上の表示実験を行ったが表示の不均一性は全く観察されなかった。この原因是配向膜の抵抗が5桁下がったことによって電荷の不均一分布が起こらなくなつたためである。

次にポリイミド前駆体配向膜日立化成製“PIX-1400”を使って同様の実験を行った。配向膜の熱処理温度は300°C、1時間であり、#920導電性化合物を混合したものの体積抵抗率は $5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、これに対して混合しないものは $5 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

同様に1万時間の連続表示実験の結果、本発明による液晶表示素子は異常表示が全く観察されなかつた。

間までは何の異常もなく10,000時間後においても異常セルはわずか5個であった。配向膜の膜厚分布はどちらのセルも $700 \text{ \AA} \pm 200 \text{ \AA}$ とバラツキが大きかつたが、このような膜厚の不均一性に起因する異常表示にも本発明低抵抗配向膜液晶素子は強いことが分る。

配向膜の体積抵抗率の最適値は、液晶の抵抗率、セルの厚さ、配向膜の厚さ、駆動波形の非対称性等によって変つてくる。一応の目安として液晶の時定数(～体積抵抗率×比誘電率)の10,000倍の時定数になる配向膜の体積抵抗値が上限の値であり、下限の値は液晶の体積抵抗値である。しかしながら、駆動波形の非対称が大きくなるにつれて体積抵抗は小さくした方が良く、1.0V程度の直流成分が予想される液晶表示素子では $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の低抵抗化が要求される。

本発明の他の実施例として非晶質シリコン薄膜トランジスタ(a-Si TFT)をスイッチング素子に用いたアクティブマトリックス駆動方式の液晶表示素子(a-Si TFT-L(1))用の配向膜にも、

第3図は表示面積0.25cm<sup>2</sup>(0.5cm×0.5cm)、セルギャップ8μmZL1-1975-5液晶セル100個の表示の経時変化である。セルの表示電極に印加する電圧は一方の電極に対して他方の電極には+4V、-2Vの方形波を印加した。これは強制的に駆動電圧の非対称を発生させたものであり、駆動電圧の実効値は3.0Vであるが、平均値は一方の電極が他方に対して1.0V高い状態、すなはち直流が印加された駆動になっている。このような駆動における低抵抗配向膜液晶素子と、従来の高抵抗素子との表示異常の発生数の経時変化を第3図に示す。

従来形の液晶素子では10時間以内に表示異常セルが現れる。異常の内容はコントラストの不均一であり、液晶への実効電圧が2.5Vではなくつたためである。500時間(20日間)を経過すると、従来形配向膜液晶セルの約半数は異常表示が現れ、5,000時間後にはほとんど全てがだめになつてしまつ。

これに対して低抵抗配向膜液晶素子は1,000時

本発明低抵抗配向膜は有効である。特に、a-Si TFT-L(1)においては、液晶を完全な交流で(平均値0V)駆動することは難しい。理由は、液晶容量だけでなく、a-Si TFTに浮遊容量があるため、液晶の駆動電圧波形が程度の差こそあれ、非対称になつてしまつ。そのため従来の高抵抗配向膜を用いた素子では、数時間もたてば必ず表示に異常が発生する。1.0Vのアンバランスの動作状態でも1,000時間は、表示に全く異常は見られなかつた。実際のアンバランス電圧は1.0V以下であり、a-Si TFT-L(1)においても10,000時間のライフが実現出来た。

アクティブマトリックス方式あるいは先の実施例の液晶素子において、スイッチング素子が形成されている基板(アレイ基板)あるいは、一方の基板にのみ本発明の低抵抗配向膜を塗布し他方の基板には従来の高抵抗配向膜を塗布して液晶セルを作成しても、本発明と同様の効果が得られる。

#### 実施例2

##### 1. 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼ

ン 1.0モルと 3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 0.5モルおよびビロメリット酸二無水物 0.5モルを N, N-ジメチルアセトアミド中で 0°C で 4 時間反応させ固有粘度 1.7 のポリイミド前駆体溶液を得た。次にこのポリイミド前駆体濃度が 5 重量% の N, N-ジメチルアセトアミド溶液 200g に平均粒径 0.1μm の鉄の微粉末 0.1g を配合して配向膜溶液を調整した。この溶液を電極が形成されているガラス基板上にスピンナーを用いて塗布し 150°C で 60 分間 250°C で 60 分間熱処理し膜厚 800 Å の皮膜を形成した。この皮膜の体積抵抗率は  $3 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。皮膜表面をネル布で一定方向にこすってラビング処理を行い液晶セルを組立て実施例 1 と同様にして液晶を注入し、液晶の配向特性を調べた結果 ±3 V の印加電圧で良好な結果を得た。

#### 実施例 3

実施例 2 で得たポリイミド前駆体溶液を用いてポリイミド前駆体濃度 4 重量% の N, N-ジメチルアセトアミド溶液 200g を調製した。次にこの

溶液に TTF-TCNQ 錫体 1g を添加し温室で TTF-TCNQ が飽和に溶解したポリイミド前駆体溶液を得た。この溶液に実施例 2 と同様にして基板上に膜厚 700 Å の皮膜を形成しこの膜の体積抵抗率を測定した結果  $8.3 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。又実施例 2 と同様に液晶セルを組立て液晶の配向特性を調べたところ ±3 V の印加電圧で良好な結果を得た。

#### (発明の効果)

本発明の低抵抗配向膜を塗布した液晶表示素子は液晶駆動電圧波形の非対称性、あるいは配向膜の膜厚分布の不均一性などに起因する電荷の蓄積を防止出来るために、経時試験による異常表示の発生を防ぐことが出来る。また、低抵抗配向膜はポリイミド前駆体あるいはポリイミド配向膜と同等の配向特性、塗布性能、そして液晶に対する信頼性を示している。

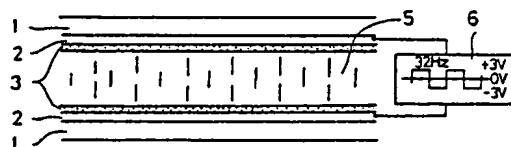
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図、第 2 図は本発明による液晶表示素子と従来抵抗配向膜使用液晶表示素子の断面図を示

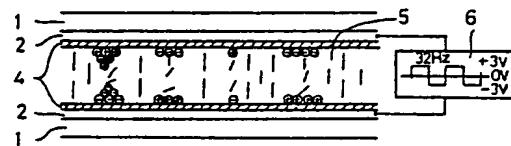
している。第 3 図は各セルの経時変化を示したものである。

(1)…透明ガラス基板	(2)…透明導電膜
(3)…低抵抗配向膜	(4)…従来形配向膜
(5)…液晶	

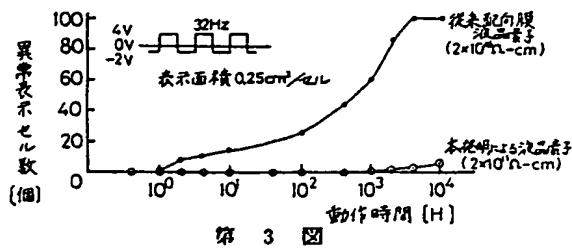
代理人 弁理士 則 近 恵 佑  
同 竹 花 喜 久 男



第 1 図



第 2 図



第 3 図